

(54) METHOD FOR FRACTIONATING  $\beta$  RESIN

(11) 3-86789 (A) (43) 11.4.1991 (19) JP

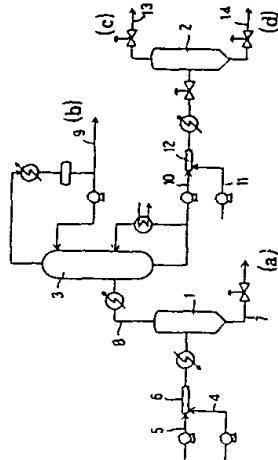
(21) Appl. No. 64-223190 (22) 31.8.1989

(71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) KUNIO MIURA(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C10C3/08, C10C3/00

**PURPOSE:** To efficiently produce  $\beta$ -resin useful as a raw material for a highly value-added carbon product using simple equipment by treating coal tar pitch with solvents under specific conditions.

**CONSTITUTION:** Coal tar pitch 4 pref. having a softening point of 100°C or lower and a mixed solvent 5 comprising the first arom. solvent (e.g. coker gas oil) and an aliph. solvent (e.g. kerosene) are introduced into the first fractionating zone 1, where they are mixed and kept standing to separate into two phases, a low-density liq. 7 and a high density liq. 8 mainly comprising quinoline-insols. (e.g. carbon, ash, and other inorg. matters), and both liqs. are separately taken out. After the solvent 9 of the low density liq. 7 is removed, the solvent-free low density liq. 10 and the second arom. solvent (e.g. toluene) are introduced in a wt. ratio of the second solvent to the coal tar pitch component of 0.5-5 into the second fractionating zone 2, where they are kept at a temp. in the range of from the critical temp. of the second arom. solvent to 370°C under a pressure in the range of from the critical pressure of the second arom. solvent to 100kg/cm<sup>2</sup>G to separate into two phases, a low density liq. 13 mainly comprising toluene-sols. and a high density liq. 14 mainly comprising  $\beta$ -resin, and both liqs. 13 and 14 are separately taken out.



(a): quinoline-insol. component. (b): solvent. (c): toluene-sol. component. (d):  $\beta$ -resin

## (54) STAINPROOFING AGENT FOR DILUTION STEAM-GENERATING SYSTEM IN ETHYLENE PRODUCTION PROCESS

(11) 3-86792 (A) (43) 11.4.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-224032 (22) 30.8.1989

(71) HAKUTOU KAGAKU K.K. (72) TOSHIKATA IMAI(4)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C10G9/00, C07C11/04, C10G9/16

**PURPOSE:** To prepare a stainproofing agent for a dilution steam-generating system in an ethylene production process by compounding a nitrite salt with an N,N-dialkylhydroxylamine.

**CONSTITUTION:** A stainproofing agent contg. at least one nitrite salt and at least one N,N-dialkylhydroxylamine in a wt. ratio of the nitrite salt to the hydroxylamine of about (1:9)-(9:1) as the effective components. The nitrite salt is an alkali metal (Li, K, Na, or Rb) nitrite or ammonium nitrite. Alkyl groups in the hydroxylamine are each 1-8C alkyl. The amt. of the stainproofing agent (as the sum of the nitrite salt and the hydroxylamine) added to supplied water is usually 1-100ppm and is varied depending on the content of styrene, methylstyrene,  $\alpha$ -methylstyrene, divinylbenzene, indene, etc., in the water.

## (54) METHOD FOR DECREASING SULFUR CONTENT OF PETROLEUM DISTILLATE

(11) 3-86793 (A) (43) 11.4.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-223078 (22) 31.8.1989

(71) TONEN CORP (72) KAZUO SAEKI(2)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C10G65/04

**PURPOSE:** To decrease the sulfur content of a sulfur-contg. petroleum distillate without adversely affecting the hue by hydrogenating the petroleum distillate in the presence of a hydrogenation catalyst in two steps wherein each step has a temp. condition different from that of the other.

**CONSTITUTION:** In a process for hydrogenating a petroleum distillate contg. 0.8-1.2wt% sulfur in the presence of a hydrogenation catalyst in two steps, the first step is carried out at 280-370°C under 10-40kg/cm<sup>2</sup> pressure until the sulfur content reaches 0.4wt.% or lower, and the second step, at 150-325°C under 10-40kg/cm<sup>2</sup> pressure until the Saybold color reaches 0 or higher. The usable petroleum distillates include one obtd. by atmospheric or vacuum distillation of crude oil and one obtd. from a fluid catalytic cracking oil or a thermal cracking oil.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-86793

⑬ Int. Cl. \*

C 10 G 65/04

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 石油蒸留物の低イオウ化方法

⑯ 特 願 平1-223078

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発明者 佐伯 和男 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑲ 発明者 三浦 正 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

⑳ 発明者 伊藤 直之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

㉑ 出願人 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉒ 代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

石油蒸留物の低イオウ化方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) イオウ分を0.8~1.2重量%含む石油蒸留物を水素化処理触媒の存在下で2段階で水素化処理することからなり、第1段階の水素化処理を温度280~370°C、圧力10~40kg/cm<sup>2</sup>の条件下でイオウ分が0.4重量%以下になるように行ない、第2段の水素化処理を第1段階の水素化処理温度よりも低く、温度150~325°C、圧力10~40kg/cm<sup>2</sup>の条件下でセイボルトカラー値が0以上になるように行なうことを特徴とする石油蒸留物の低イオウ化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術分野)

本発明は、石油蒸留物の低イオウ化方法に関するものである。

## (従来技術及びその問題点)

石油蒸留物を高品質化するために、水素化処理によりその中に含まれるイオウ分を除去すること

は知られている。この水素化処理は、従来は、40kg/cm<sup>2</sup>以下圧力下、300°Cより低い一定温度条件下で行われている。

しかし、このような従来の水素化処理では、その低イオウ化には限界があり、脱硫率を向上させるために反応温度を上げると、得られる処理油の色相が著しく悪化するという問題があった。

## (発明の課題)

本発明は、従来の技術に見られる前記問題を解決し、石油蒸留物を色相の悪化を伴わずに低イオウ化する方法を提供することをその課題とする。

## (課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記課題を解決するために、種々研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、イオウ分を0.8~1.2重量%含む石油蒸留物を水素化処理触媒の存在下で2段階で水素化処理することからなり、第1段階の水素化処理を温度280~370°C、圧力10~40kg/cm<sup>2</sup>の条件下でイオウ分が0.4重量%以下になるように行ない、第2段の水素化処理を第1段階の水素化処理

槽温度よりも低く、温度150-325°C、圧力10-40kg/cm<sup>2</sup>の条件下でセイボルトカラー値が0以上になるようを行うことを特徴とする石油蒸留物の低イオウ化方法が提供される。

本発明で用いる原料油は石油蒸留物であり、原油の常圧又は減圧蒸留により得られる蒸留物の他、流動接触分解(PCC)油の蒸留物、熱分解油の蒸留物等が挙げられる。これらの石油蒸留物は単独又は混合物の形で用いられる。本発明で用いる好ましい原料油は、自動車軽油として使用される石油蒸留物であり、150-370°Cの蒸留性状を有するものである。これらの石油蒸留物は、通常、0.8-1.2重量%のイオウ分を含有するものである。

本発明によれば、原料油は、2つの異った温度条件の水素化処理段階(2段階水素化処理)で処理される。すなわち、第1段階の水素化処理では、280-370°C、好ましくは330-360°Cの温度条件が採用され、第2段階の水素化処理では、第1段階の水素化処理温度より低められた温度で、150-325°C、好ましくは200-300°Cの温度条件が採用される。

この第1段階の水素化処理は、石油蒸留物中のイオウ分の除去を目的とするもので、石油蒸留物中のイオウ分が0.4重量%以下、特に、0.2重量%以下になるようを行う。本発明では、このイオウ分の除去は、高い水素化処理温度を採用したことにより効率よく行うことができる。しかし、この第1段階の水素化処理では、得られる処理油は、その色相が、セイボルトカラー値で、通常、-10以下と悪化されたものである。この第1段階の水素化処理生成物は、必要に応じ、ストリッピング処理した後、第2段階の水素化処理に付される。

#### (第2段階)

第2段階の水素化処理温度は、第1段階の水素化処理温度よりも低められた温度であり、通常、150-325°C、好ましくは200-300°Cであり、圧力は5-40kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10-30kg/cm<sup>2</sup>である。液空間速度(LHSV)は0.5-5.0hr<sup>-1</sup>、好ましくは2.0-4.0hr<sup>-1</sup>であり、水素ガス/原料油比率は50-450m<sup>3</sup>/kg、好ましくは80-160m<sup>3</sup>/kgである。水素化処理触媒としては、従来公知のもの、例えば、多孔性担体に、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Pd、Pt、Re、Ru、Rh等の水素化活性金属種を担持させたものが用いられる。多孔性担体としては、アルミナ、シリカ、テクニア、アルミナシリカ、アルミナチタニア、アルミナジルコニア、シリカマグネシア等が用いられる。特に、アルミナに担持させたNi-Mo、Co-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-V等の触媒の使用が好ましい。

このような2段階水素化処理により、処理油の色相を悪化させずに、石油蒸留物の効果的な低イオウ化を達成することができる。

次に、本発明で用いる各段階の水素化条件について説明する。

#### (第1段階)

第1段階の水素化処理温度は、280-370°C、好ましくは330-360°Cであり、圧力は5-40kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10-30kg/cm<sup>2</sup>である。液空間速度(LHSV)は0.5-5.0hr<sup>-1</sup>、好ましくは2.0-4.0hr<sup>-1</sup>であり、水素ガス/原料油比率は50-450m<sup>3</sup>/kg、好ましくは80-160m<sup>3</sup>/kgである。水素化処理触媒としては、従来公知のもの、例えば、多孔性担体に、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Pd、Pt、Re、Ru、Rh等の水素化活性金属種を担持させたものが用いられる。多孔性担体としては、アルミナ、シリカ、テクニア、アルミナシリカ、アルミナチタニア、アルミナジルコニア、シリカマグネシア等が用いられる。特に、アルミナに担持させたNi-Mo、Co-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-V等の触媒の使用が好ましい。

られる。

第2段階の水素化処理は、第1段階の水素化処理により得られる十分に低イオウ化されたものではあるが、逆に色相が悪化した処理油の色相改善を目的とするもので、生成処理油のセイボルトカラー値が0以上、好ましくは5以上になるようを行う。色相悪化物質は、原料油中に含まれず、第1段階の水素化処理により新しく生成したもので、芳香族化合物の重縮合物と考えられる。第2段階の水素化処理により色相の改善が達成される理由は、この芳香族化合物の重縮合体が核水素化され、着色のない色相安定な水素化物に転換されることによるものと考えられる。

第2段階の水素化処理で得られた生成物は、これを気液分離した後、得られた処理油をストリッピングして、その中に含まれる軽質留分を分離して製品として回収される。このストリッピングにより分離される軽質留分は、主に、第1段階の水素化処理により生成されたものである。

本発明において、原料油として、低イオウ分の

ものと高イオウ分の2種を用いる場合、低イオウ分の原料油一部又は全部を第1段階水素化生成物に混合して第2段階の水素化処理を行うことにより、高温で実施される第1段階の水素化処理の負担を軽減させることができる。

次に、本発明の好ましい実施態様について、図面により説明する。

第1図は本発明の1つの好ましい実施態様についてのフローシートを示す。第1図において、1及び2は反応器、3は加熱炉、5は熱交換器、6は気液分離器を示す。

第1図において、原料油はライン8及びポンプ4を通り、さらに熱交換器5を通り、ライン9からの水素ガスとともに加熱炉3に導入され、ここで所定温度に加熱された後、第1反応器1に導入され、第1段階の水素化処理を受ける。

反応器1からライン14を通り抜き出された処理油と水素ガスとの混合物は、熱交換器5を通り、ここで原料油との間に熱交換され、所定の温度まで冷却された後、第2反応器2に導入され、第2段

第2段階の水素化処理を受ける。第2反応器からライン15を通り抜き出された処理油と水素ガスとの混合物は、第1図に示した場合と同様にして後処理される。

#### (発明の効果)

本発明によれば、原料油をその色相を悪化させることなく、効果的に低イオウ化させることができる。本発明の方法は、低イオウ分であることが要求される自動車用軽油の生産プロセスとして有利に適用される。

#### (実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例

原料油として、直留軽油90重量%と分解軽油10重量%との混合油を用いた。この混合油の比重(15/4°C)は0.853であり、イオウ分を1.05重量%含有するものであった。また、この混合油の蒸留開始点は202°Cであり、蒸留終点は362°Cであった。

前記原料油を第1図に示したフローに従って2段

階の水素化処理を受ける。第2反応器2からライン15を通り抜き出された処理油と水素ガスの混合物は、気液分離器6に導入され、ここで気液分離され、分離されたガス成分はオフガスとしてライン10を通り抜き出される。一方、処理油は、ライン11を通りストリッパー7に導入され、ここで軽質分がライン12を通り分離され、製品としてライン13を通り抜き出される。

第2図は本発明の好ましい他の実施態様についてのフローシートを示す。

第2図において、原料油はライン8及びポンプ4を通りライン8からの水素ガスとともに加熱炉3に導入され、ここで所定温度に加熱された後、第1反応器1に導入され、第1段階の水素化処理を受ける。

反応器1からライン14を通り抜き出された処理油と水素ガスとの混合物は、軽環ライン21を通り分離される第2段階の水素化処理油と混合され、さらにライン20からの水素ガスと混合されて所定の温度まで冷却された後、第2反応器2に導入され、

第2段階の水素化処理に付した。その処理条件と処理結果を表-1に示す。

また、比較のために、原料油を1段階の水素化処理により処理した結果もあわせて表-1に示す。

表-1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	
第一段階の水素化処理	条件 触媒 圧力(kg/cm <sup>2</sup> ) 反応温度(°C) LHSV(h <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> ガス量(m <sup>3</sup> ) <sup>**</sup> 処理油の性状 イオウ分(重量%) セイボルトカラー値	Co-Mo 13 345 3.0 80 0.20 <-16	Co-Mo 13 345 3.0 80 0.20 <-16	Co-Mo 13 290 0.3 80 0.20 +5	Co-Mo 13 330 1.5 80 0.20 -14
第二段階の水素化処理	条件 触媒 圧力(kg/cm <sup>2</sup> ) 反応温度(°C) LHSV(h <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> ガス量(m <sup>3</sup> ) <sup>**</sup> 処理油の性状 イオウ分(重量%) セイボルトカラー値	Co-Mo 13 200 3.0 80 0.20 +17	Ni-Mo 13 200 3.0 80 0.20 +18		
總合過油量(h <sup>-1</sup> ) <sup>**</sup>	1.5	1.5	0.3	1.5	

\*\*…原料油1kg当たりのH<sub>2</sub>ガス量(m<sup>3</sup>)

\*\*…単位触媒容積に対する原料油の流量比(h<sup>-1</sup>)

表-1に示した実験結果からわかるように、本発明による実施例1及び実施例2では、最終的に得られる処理油のイオウ分は低くかつ色相も良好である。これに対し、比較例1では、実施例1及び2と同じレベルの低イオウ化処理油を得るには、過油量を著しく小さくする必要があるため、原料油の時間当たりの処理効率が悪く、しかも処理油の色相も悪い。比較例2は、反応温度を高くして、過油量を実施例1及び実施例2と同じレベルにして低イオウ化処理油を得るものであるが、この場合には、得られる処理油の色相は非常に悪いものとなる。

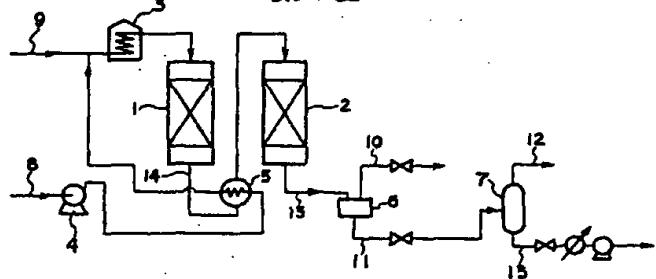
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1つの実施態様についてのフローシートを示す。第2図は本発明の他の実施態様についてのフローシートを示す。

1,2…反応器、3…加熱炉、5…熱交換器、6…気液分離器、7…ストリッパー、

特許出願人 東燃株式会社  
代理人 弁理士 池浦敬明  
(ほか1名)

第1図



第2図

